

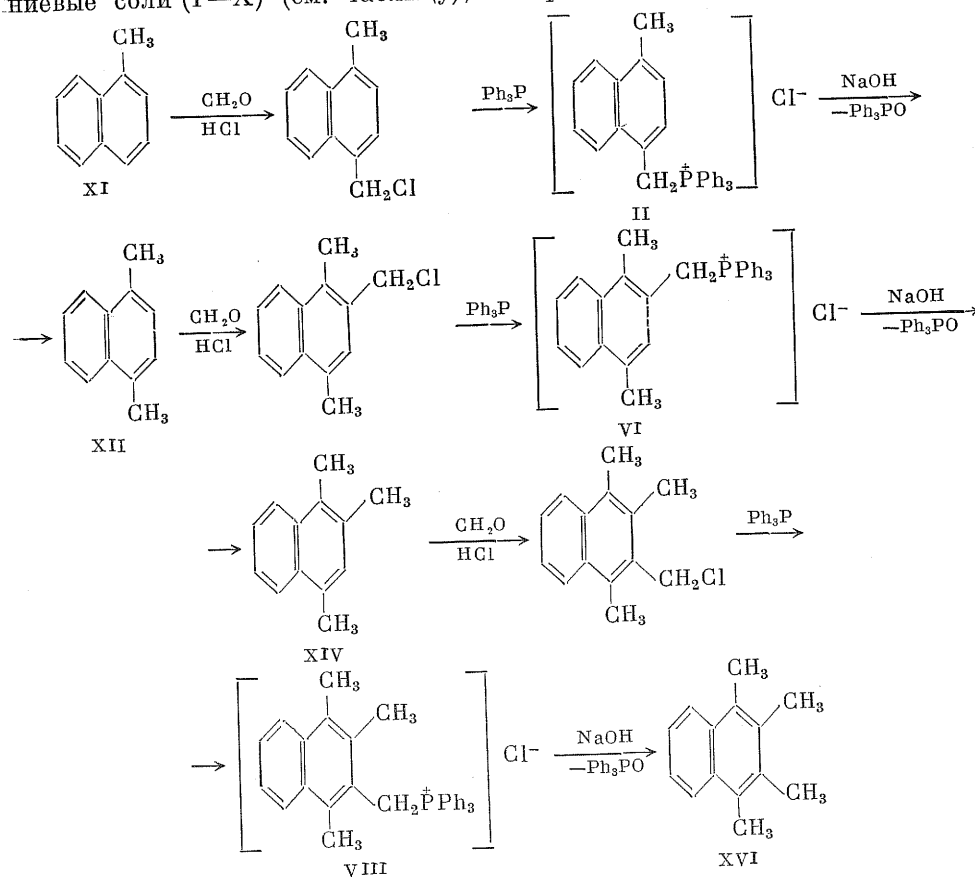
ВВЕДЕНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЧЕРЕЗ ФОСФИНИЕВЫЕ СОЛИ МЕТИЛНАФТАЛИНЫ И 9-МЕТИЛФЕНАНТРЕН

В. Н. Листван, А. П. Стасюк

Хлорметильные производные, синтезированные хлорметилированием нафталина и метилнафталинов, превращены в соответствующие трифенилфосфониевые соли, и щелочным гидролизом последних получены 1-метилнафталин и некоторые ди-, три- и тетраметилнафталины; аналогично из фенантрена получен 9-метилфенантрен. По реакции Виттига из указанных фосфониевых солей синтезированы соответствующие диарилэтены.

При хлорметилировании нафталина и некоторых его метилзамещенных хлорметильная группа вступает, за редкими исключениями, в α -положения (если они свободны) того бензольного кольца, где уже имеются алкильные группы; если оба α -положения заняты, как в 1,4-диметилнафталине, то хлорметилирование идет в β -положение этого же бензольного кольца [1-5]. Известно также, что хлорметильные производные можно восстанавливать в метилпроизводные; в качестве восстановителя использовались цинковая пыль в спирте [2, 4] или уксусной кислоте [5] и иногда водород в присутствии палладиевого катализатора [2].

Нами уже сообщалось [6], что восстановительное дехлорирование хлорметильных производных можно осуществлять при помощи трифенилфосфина. Для этого продукты хлорметилирования превращают в фосфониевые соли (I-X) (см. таблицу), которые при действии щелочи рас-



Фосфониевые соли (I-X) $[\text{ArCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3]\text{Cl}^-$ и полученные из них метилнафталины (XI-XVIII)

Исходные нафталин и его производные	Место вступления группы CH_2Cl	№ фосфониевой соли	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено Cl^- , %	Формула	Вычислено Cl^- , %	Полученные метилпроизводные нафталина	Выход, %
Нафталин	1	I	1-Нафтил	74	315	См. [7]	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	См. [7]	1-Метилнафталин (XI)	75
1-Метилнафталин	4	II	4-Метил-1-нафтил	76	244	8.04	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.84	1,4-Диметилнафталин (XII)	70
2-Метилнафталин	1	III	2-Метил-1-нафтил	97	290	7.89	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.84	1,2-Диметилнафталин (XIII)	80
1,2-Диметилнафталин	4	IV	3,4-Диметил-1-нафтил	78	278-279	7.43	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.59	1,2,4-Триметилнафталин (XIV)	83
1,3-Диметилнафталин	4	V	2,4-Диметил-1-нафтил	95	270	7.56	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.59	1,2,4-Триметилнафталин (XIV)	78
1,4-Диметилнафталин	2	VI	1,4-Диметил-2-нафтил	75	295-296	7.67	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.59	1,2,4-Триметилнафталин (XIV)	76
1,8-Диметилнафталин	4	VII	4,5-Диметил-1-нафтил	88	252-253	7.45	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.59	1,4,5-Триметилнафталин (XV)	85
1,2,4-Триметилнафталин	3	VIII	1,3,4-Триметил-2-нафтил	76	270 (разл.)	7.33	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.37	1,2,3,4-Тетраметилнафталин (XVI)	74
1-Хлорнафталин	4	IX	4-Хлор-1-нафтил	75	310 (разл.)	7.39	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	7.49	1-Хлор-4-метилнафталин (XVII)	62
2,6-Ди-трет.-бутилнафталин	4, 8	X ^a		84	370 (разл.)	8.04	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$	8.23	1,5-Диметил-3,7-ди-трет.-бутилнафталин (XVIII)	95

Примечание. ^a $[\text{ArCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3]\text{Cl}^- = 1,5\text{-бис(хлордифенилфосфинометил)-3,7-ди-трет.-бутилнафталин (X)}$.

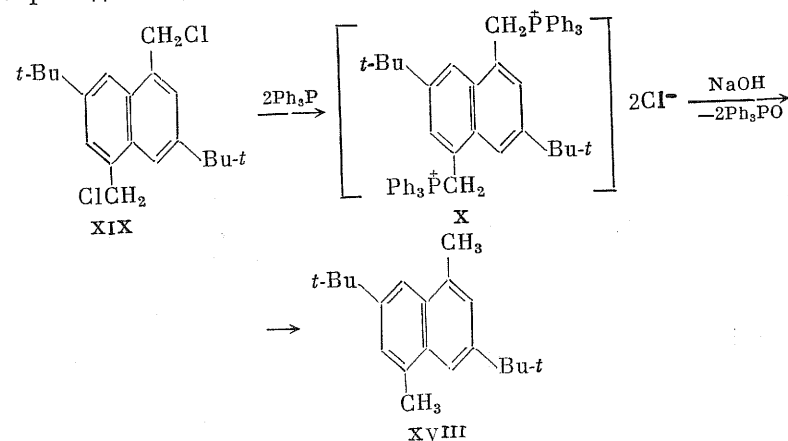
щепляются с образованием соответствующего метиларена и оксида трифенилфосфина. Таким способом исходя из нафталина можно получить 1-метилнафталин (XI). Путем последовательного введения метильных групп метилнафталин (XI) превращается в 1,4-диметилнафталин (XII), 1,2,4-триметилнафталин (XIV) и 1,2,3,4-тетраметилнафталин (XVI).

Аналогично из 2-метилнафталина через фосфониевую соль (III) получается 1,2-диметилнафталин, который через соль (IV) переведен в 1,2,4-триметилнафталин (XIV); последующий ряд превращений приводит к тетраметилнафталину (XVI). Далее можно было бы вести хлорметилирование во второе ядро и получить таким путем высшие полиметилнафталины.

Хлорметилирование 1,8-диметилнафталина идет в положение 4, в результате чего можно получить соль (VII), а гидролиз последней приводит к 1,4,5-триметилнафталину (XV). Применяя в качестве исходных веществ остальные из 10 возможных диметилнафталинов (место вступления хлорметильной группы определено в работе [5]), можно получить некоторые другие триметилнафталины также через фосфониевые соли.

Хлорметилирование 1-хлорнафталина (заместитель идет в положение 4) описано в работе [8], но нам удалось получить из него продукт хлорметилирования лишь с низким выходом. Далее из этого продукта реакции получается фосфониевая соль (IX), а ее гидролиз дает 1-хлор-4-метилнафталин (XVII) с хорошими выходами на этих стадиях. Однако в целом синтез вещества (XVII) идет с неудовлетворительным результатом, учитывая низкий выход продукта хлорметилирования.

Трет.-бутильные группы используются в реакциях ароматических соединений для защиты одних положений и для направления других заместителей в желаемые положения. Так, путем введения двух трет.-бутильных групп в положения 2 и 6 нафталина появляется возможность направить другие заместители однозначно в положения 4 и 8, в то время как, например, прямое бисхлорметилирование нафталина дает смесь, в которой преобладает 1,4-изомер. Из продукта хлорметилирования 2,6-ди-трет.-бутилнафталина (XIX) мы получили бисфосфониевую соль (X), гидролиз которой дает 1,5-диметил-3,7-ди-трет.-бутилнафталин (XVIII).

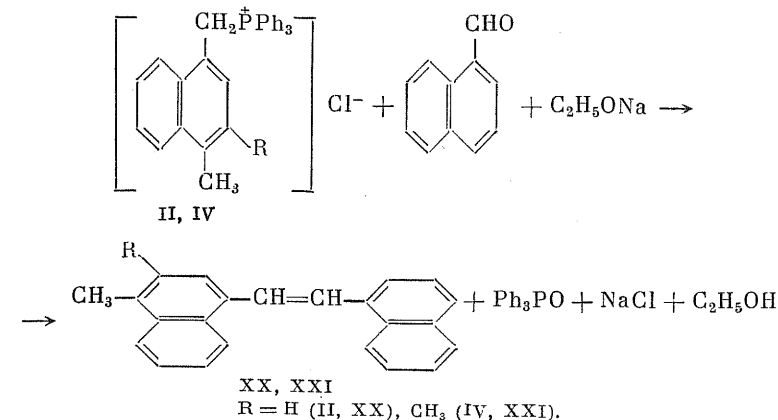


Отщеплением трет.-бутильных групп от вещества (XVIII) получают 1,5-диметилнафталин [9].

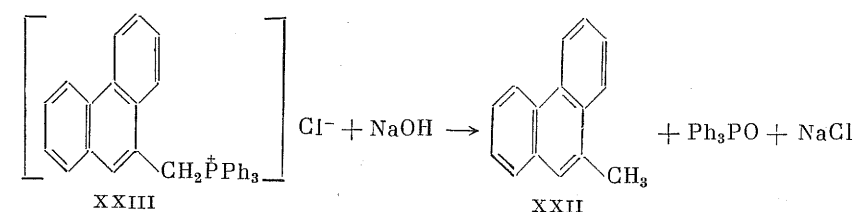
В ходе работы синтезирован ряд новых фосфониевых солей, содержащих метилзамещенные нафталиновые циклы. Соли (I—X) (см. таблицу) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, образующиеся при кипячении хлорметильных производных с трифенилфосфином в ксилоле или в течение значительно более длительного времени в толуоле.

Фосфониевые соли (I—X) можно также использовать в реакции Виттига для получения диарилэтанов, содержащих метильные и другие группы в нафталиновых циклах. Нами получены замещенные динафтилэтенy

(XX, XXI), образующиеся в виде смеси геометрических изомеров. Эти смеси можно разделять хроматографически на отдельные изомеры либо же кипячением в ксилоле со следами иода превращать в транс-изомеры.



Другие полициклические углеводороды, вступающие в реакции хлорметилирования, могут быть также через фосфониевые соли переведены в метилпроизводные. Примером может служить синтез 9-метилфенантрена (XXII). Фенантрен хлорметилируется в положение 9, далее из образующегося хлорметильного производного получается фосфониевая соль (XXIII) [10], а ее щелочной гидролиз дает с хорошим выходом 9-метилфенантрен (XXII).



Тщательно очищать продукт хлорметилирования фенантрена от непрореагировавшего фенантрена нет необходимости, так как синтез фосфониевой соли (XXIII) осуществляется в ксилоле, в котором фенантрен растворяется, а в осадок выпадает соль (XXIII); последнюю к тому же можно очистить промывкой растворителями или перекристаллизацией.

Примененный путь превращения ароматических хлорметильных производных (галогенометильных производных) в метиларены состоит из двух стадий — получения фосфониевой соли и его гидролиза, простых в исполнении. В тех случаях, когда хлорметильное производное можно восстановить при помощи цинковой пыли, рациональнее использовать этот еще более простой путь. Однако при действии водорода в некоторых случаях может идти восстановление цикла. Особенно это возможно в случае высших полициклов. Метод с использованием фосфониевых солей свободен от этого недостатка, что доказано на примере полиметилнафталинов и производном фенантрена.

Второе преимущество синтеза через фосфониевые соли заключается в том, что нет необходимости тщательно очищать продукты хлорметилирования от примесей типа диарилметанов, образование которых часто сопровождает реакцию хлорметилирования, и от непрореагировавших исходных аренов. Эти примеси, загрязняющие хлорметильные производные, остаются в неполярных растворителях типа бензола, толуола или ксилола при получении фосфониевых солей, нерастворимых в них и выпадающих в осадок даже из горячих растворов. К тому же фосфониевые соли при необходимости легко очищаются перекристаллизацией (многие, особенно

хлориды, даже из воды) или переосаждением (например из спирта или хлороформа эфиром). Большинство фосфониевых солей не растворимо в ацетоне и от них можно отмывать возможные примеси этим растворителем. Некоторые фосфониевые соли могут быть использованы и для экстракции, например через фосфониевые соли могут быть экстрагированы из водных растворов органические соединения, которые не экстрагируются другими солями.

Наконец, синтез через фосфониевые соли может быть использован при наличии в ароматическом соединении таких групп, которые могут элиминироваться при действии атомарного водорода, например атомов хлора, связанных с ядром [см. синтез 1-хлор-4-метилнафталина (XVIII)].

Таким образом, превращение хлорметилсоединения в арену через фосфониевые соли обычно идет без затрагивания других функциональных групп, поэтому этот путь можно использовать также для установления места вступления заместителя в реакциях хлорметилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(Арилметил) трифенилфосфоний хлориды (I—IX) (см. таблицу). Кипятили 0.1 моля соответствующего (хлорметил)нафталина с 0.1 моля трифенилфосфина в 150 мл безводного ксилола в течение 7 ч, защищая реакционную смесь от влаги воздуха. При этом образовывался бесцветный осадок фосфониевой соли (I—IX), количество которой постепенно увеличивалось. После частичного охлаждения смеси осадок отфильтровывали, промывали бензолом и сушили на воздухе. При дальнейшем кипячении фильтрата в некоторых случаях можно получить еще небольшое количество соли. Получающиеся соли обычно достаточно чисты для дальнейшего использования. При необходимости большинство из них можно было перекристаллизовать из воды либо же пересадить из спирта эфиром. Если фосфониевая соль не выпадала из воды, то ее можно было осадить в виде менее растворимого бромида, прибавляя раствор бромида натрия или калия, либо в виде еще менее растворимого иодида. После перекристаллизации (особенно из воды) соли (I—IX) сушили при 100—110 °С, так как некоторые из них образуют кристаллогидраты.

1,5-Бис(хлоридотрифенилфосфонометил) - 3,7-ди-*т*-*б*-бутилнафталин (X) (см. таблицу). Кипятили 6.74 г соединения (XIX) с 11 г трифенилфосфина в 40 мл перегнанного диметилформамида 2 ч, защищая от влаги воздуха, при этом бисфосфониевая соль (X) выпадала в осадок. Смесь охлаждали, бесцветный осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Соль получается достаточно чистой, при необходимости дальнейшей очистки ее переосаждают из спирта эфиром. Соль (X) не имеет четкой температуры плавления, при нагревании она разлагается при 370 °C, но медленное разложение начинается выше 320 °C (вначале соль желтеет, потом темнеет).

Замещенные нафталины (XI—XVIII) (см. таблицу). В нагретый раствор 0.1 моля фосфониевой соли (I—IX) в 100 мл этанола прибавляли порциями раствор 0.105 моля NaOH в 40 мл воды [для бисфосфониевой соли (X) брали 0.2 моля NaOH]. Смесь кипятили несколько минут. Если продукт реакции являлся кристаллическим веществом, то смесь оставляли на несколько часов при комнатной температуре для его выделения. Осадок отфильтровывали и промывали водным спиртом (3 : 1). При необходимости перекристаллизовывали из спирта. Некоторое количество вещества можно получить экстракцией водно-спиртового фильтрата небольшим количеством гексана или петролейного эфира. Гексан отгоняли, остаток (он содержит примесь Ph_3PO) кристаллизовали из спирта.

В случае жидких продуктов реакции (XI—XIII, XVII) выделившийся маслообразный продукт после охлаждения смеси до комнатной температуры отделяли, фильтрат экстрагировали 10—15 мл гексана или петролейного эфира (большие количества этих растворителей не следует брать, так как они извлекают в некоторой степени также Ph_3PO). Экстракт объединяли с отделенным маслообразным продуктом, разбавляли еще петро-

лейным эфиром, сушили K_2CO_3 , фильтровали, петролейный эфир или гексан отгоняли и остаток перегоняли при обычном давлении либо в вакууме.

Температуры кипения и плавления синтезированных метилнафталинов, температуры плавления их пикратов соответствовали литературным данным [11].

В маточном спиртово-водном растворе оставался трифенилфосфин-оксид, который можно было выделить добавлением большего количества воды.

1 - (1 - На ф т и л) - 2 - (4 - мет и л - 1 - на ф т и л) э т е н ы (транс-XX, цис-XX). В 40 мл безводного этанола растворяли 4.53 г фосфониевой соли (II) и 1,5 г 1-нафтольного альдегида и к раствору прибавляли этилат натрия, полученный из 0.23 г натрия и 5 мл безводного этанола. Через 30 мин к смеси прибавляли 20 мл воды. Выпавшую смесь желтых кристаллов и маслообразного вещества [изомеры (транс-XX) и (цис-XX)] отделяли, сушили и превращали в транс-изомер соединения (XX) путем кипячения в течение нескольких часов в ксилоле со следами йода. Ксилол отгоняли, остаток кристаллизовали из гептана. Получили желтое вещество (транс-XX) с т. пл. 112 °С, выход 70%. Найдено %: С 93.45, 93.52; Н 6.03, 6.22. $C_{23}H_{18}$. Вычислено %: С 93.84; Н 6.16.

1 - (1 - Нафтаил) - 2 - (3,4 - диметил - 1 - нафтаил) этены (транс-XXI, цис-XXI). Получали аналогично вышеописанному из 4.68 г соли (IV). Через 30 мин после прибавления этилата натрия добавляли порциями 5 мл воды. Выкристаллизовывался осадок транс-изомера (транс-XXI) с примесью цис-изомера (цис-XXI). Осадок отделяли, промывали спиртом, разбавленным водой (3:1), сушили и для полного превращения в транс-изомер (транс-XXI) кипятили несколько часов в ксилоле со следами иода. Ксилол отгоняли и остаток кристаллизовали из гептана. Получили желтые кристаллы транс-изомера (транс-XXI) с т. пл. 144 °С, выход 45%. Найдено %: С 93.08, 93.34; Н 6.72, 6.78. $C_{24}H_{20}$. Вычислено %: С 93.46; Н 6.54.

Для выделения цис-изомера (цис-XXI) к спиртовому фильтрату прибавляли еще 15 мл воды. Выделившуюся смесь маслообразного продукта и кристаллов, состоящую преимущественно из цис-изомера, отделяли, сушили и хроматографировали на колонке с оксидом алюминия, элюируя гексаном или петролейным эфиром. Цис-изомер (цис-XXI) вымывается первым (иногда для вымывания в гексан приходилось добавлять до 5% хлороформа). Растворитель выпаривали и остаток кристаллизовали из гексана. Получили цис-изомер (цис-XXI) в виде снежно-белых кристаллов с т. пл. 103 °С, выход 30%. При кипячении в ксилоле в течение нескольких часов со следами иода изомер (цис-XXI) превращался в изомер (транс-XXI), т. пл. 144 °С. Найдено %: С 93.28, 93.76; Н 6.23, 6.37. $C_{24}H_{20}$. Вычислено %: С 93.46; Н 6.54.

9 - Метилфенантрен (XXII). При нагревании растворяли 4.9 г фосфониевой соли (XXIII) [10], полученной из продукта хлорметилирования фенантрена, в 20 мл этанола и в нагретый раствор соли (XXIII) прибавляли порциями раствор 0.42 г NaOH в 4 мл воды. Смесь кипятили несколько минут и выдерживали при комнатной температуре для кристаллизации метилфенантрена (XXII). Осадок отфильтровывали, промывали разбавленным спиртом (3 : 1). Получили бесцветные кристаллы с т. пл. 91 °С [12]. Дополнительно небольшое количество вещества можно было получить, несколько разбавив спиртовый фильтрат водой (но так, чтобы концентрация спирта осталась не менее 60 %), отфильтровав выкристаллизовавшийся осадок и перекристаллизовав его из спирта. Общий выход метилфенантрена (XXII) 85%.

Литература

- [1] *Darzens G., Levy A.* — C. r., 1936, t. 202, N 1, p. 73—75; Zbl., 1936, Tl I, S. 3828.
 [2] *Hevett C. L.* — J. Chem. Soc., 1940, N 2, p. 293—303.
 [3] *Lock G., Walter E.* — Ber., 1942, Bd 75, N 10, S. 1158—1163.

- [4] *Bui-Hoi N. P., Cagniant P.* — Rev. sci., 1943, vol. 81, N 1, p. 173—176; С. А., 1944, vol. 38, 3642.
 [5] *Ried W., Bodet H.* — Chem. Ber., 1958, Bd 91, S. 1354—1356.
 [6] *Листван В. Н., Стасюк А. П.* — В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982, с. 227.
 [7] *Zander M., Franke W.* — Chem. Ber., 1961, Bd 94, N 2, S. 446—449.
 [8] *Horn D. S. H., Warren F. L.* — J. Chem. Soc., 1946, N 1, p. 144.
 [9] *Поздняков Ю. В.* — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 7, с. 1559—1560.
 [10] *Листван В. Н., Гончар Г. В., Руденко Е. С., Онищенко Т. А., Стасюк А. П.* — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 8, с. 1711—1716.
 [11] *Дональдсон Н.* Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ИЛ, 1963, с. 568.
 [12] *Клар Э.* Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1974, т. 1, с. 228.

Житомирский
педагогический институт

Поступило 12 XII 1983

УДК 547.442.5

Журнал органической химии,
том XXI, вып. 2 (1985)

РЕАКЦИИ 1,5-ДИКЕТОНОВ

XLIV.* ЦИКЛИЗАЦИЯ СЕМИЦИКЛИЧЕСКИХ 2-МЕТИЛЕН-1,5-ДИКЕТОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Г. В. Павел, Т. А. Ботева, В. И. Высоцкий,
Ю. В. Приходько, М. Н. Тиличенко

Изучено превращение 2-(2-бензоил-1-фенил-2-пропенил)-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталина и 2-(2-бензоил-1-фенил-2-пропенил)-1-циклогексанола в присутствии щелочей. Главное направление реакции связано с отрывом протона в α -положении к карбонилу цикла; при этом из первого соединения получается 7,8-бензо-3-бензоил-4-фенил-3,4,5,6-тетрагидро-2H-хромен, а из второго в присутствии CH_3ONa образуются два стереоизомерных 3-бензоил-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохромана, 3-бензоил-8 α -метокси-4-фенилгексагидрохроман и 3-бензоил-2-фенилбицикло[3.3.1]нонан-9-он и в присутствии NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — два стереоизомерных 3-бензоил-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохромана и 3-бензоил-8 α -окси-4-фенилгексагидрохроман.

Ранее было показано, что 2-метилен-1,5-дикетоны легко присоединяют азотистые [2] и фосфорные [1, 3] нуклеофилы по винилкетонной группировке. Действие кислородных нуклеофилов типа OH^- на подобные метилендикетоны не было изучено. В настоящей работе описаны превращения 2-(2-бензоил-1-фенил-2-пропенил)-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталина (I) и 2-(2-бензоил-1-фенил-2-пропенил)-1-циклогексанола (II) под действием NaOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и метилата натрия.

Из реакционной смеси, образующейся при действии NaOH на соединение (I) в условиях межфазного катализа, мы выделили замещенный бензодигидрохроман (III) (см. таблицу). В его масс-спектре молекулярный ион m/e 366 отвечает рассчитанной молекулярной массе. Среди наиболее интенсивных осколочных ионов пик m/e 261 соответствует потере молекулярным ионом бензоильной группы, пик m/e 105 — бензоильной группе. В ИК спектре соединения (III) имеются полосы поглощения 1698 ($\text{C}=\text{O}$) и 1650 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} (вазелин), которые при съемке ИК спектра в хлороформе сливаются в одну широкую полосу поглощения 1682 cm^{-1} .

Образование соединения (III) можно представить как результат депротонирования дикетона (I) с образованием енолят-иона А, который далее

* Сообщение XLIII см. [1].